

## Eingesendete Abhandlungen.

### *Über Koprolithen im Rothliegenden Böhmens.*

Von dem w. M., Dr. August Em. Reuss.

In der bunten Reihe des Rothliegenden treten im nordöstlichen Böhmen sehr auffallend die bituminösen Schiefer hervor, die zwischen den verschieden gefärbten Sandsteinen und Schieferletten mitunter mächtige Lager zusammensetzen. Man begegnet ihnen in sehr verschiedenem Niveau der Formation, bald in der oberen Schichten-Gruppe derselben, bald in tieferem Niveau, ja selbst zuweilen in geringer Entfernung von den die Basis der ganzen Formation bildenden älteren Gesteinen — den krystallinischen Schiefeln oder Steinkohlengebilden. Ebenso veränderlich ist ihre Beschaffenheit, indem sie bald mehr thonig, bald mehr kalkig erscheinen, bald Quarkörner in wechselnder Menge aufnehmen. An manchen Orten zerspalten sie sich nur in dicke Platten, an andern sind sie sehr dünnschiefelig, ja selbst in dünne Blätter theilbar. Ein constanter Charakter, der sie aber stets auszeichnet, ist der bedeutende Gehalt an organischen Stoffen, die offenbar von den Organismen herkommen, deren Reste man in wechselnder Menge und in sehr verschiedenem Erhaltungszustande von diesen Schiefeln umschlossen findet. Je nachdem dies pflanzliche oder thierische Formen waren, haben die organischen Beimengungen eine sehr abweichende Beschaffenheit. Im ersten Falle werden uns nebst den meist noch bestimmbar Trümmern von Koniferen (besonders *Walchia*), Farren, Kalamiten u. s. f. kohlige Substanzen begegnen, die den Schiefer durchdringen, ja selbst mitunter zu schwachen Kohlenflötzen zusammengelagert sind. Im letzteren Falle haben die in den Schiefeln begrabenen Thiere, besonders Fische, deren Exeremente, Schuppen, einzelne Knochen, ja ganze Skelete eine häufige Erscheinung sind, nebst ihren nachweisbaren unorganischen Bestandtheilen (phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, Kali u. s. w.) auch ihre organischen Substanzen in verschiedenen Graden der Umwandlung hinterlassen, so dass wir die Schiefer

von einer wechselnden Menge derselben durchdrungen finden. Aus ihrer Einwirkung auf einander und auf die Bestandtheile des Schiefers selbst haben sich endlich noch manche andere chemische Verbindungen hervorgebildet, die wir in Gestalt verschiedener Mineral-species in den Schiefnern auftreten sehen, z. B. Schwefelkies, Vivianit u. s. f.

Die chemischen Processe, die in solchen versteinерungsführenden Schichten, wie die in Rede stehenden Schiefer sind, im Laufe der Zeit vorgegangen sein müssen, sind so complicirt und mannigfaltig, dass ihre genauere Untersuchung nicht nur von hohem Interesse, sondern auch nicht ohne Wichtigkeit für die Kenntniss der Bildung und Umbildung solcher Gesteinschichten wird. Dann genügt es aber nicht, ein aus der zusammenhängenden Metamorphosenreihe herausgerissenes einzelnes Glied einer chemischen Zerlegung unterworfen zu haben; es muss die Untersuchung vielmehr alle Glieder derselben umfassen, wenn man überhaupt zu einem Schlusse über ihre genetischen Beziehungen gelangen will.

Die Resultate einer solchen, wenn auch enge begrenzten Arbeit, deren chemischer Theil von den Herren Lorenz Mayer, v. Payr und Staněk im Laboratorium und unter der Leitung des Herrn Professors Rochleder vorgenommen wurde, theile ich in folgenden Zeilen mit:

Ihren Gegenstand bildet der bituminöse Schiefer, der bei Oberlangenu unweit Starkenbach ein mächtiges Lager im rothen Sandsteine zusammensetzt. Er ist schwarzbraun oder dunkelholzbrown und ziemlich dünn- und ebenschiefrig. Längere Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt, bleicht er aus und theilt sich in dünne Blätter. Unter der Loupe entdeckt man darin zahlreiche, sehr feine Glimmersehüppchen und einzelne kleine Quarzkörner. Hier und da liegen auch kleinere und grössere Concretionen von Pyrit darin, durch welche die Verwitterbarkeit des Schiefers wesentlich erhöht wird. Auf den Ablösungsflächen sitzen überdies stellenweise his  $\frac{3}{4}$  Zoll grosse Krystalle indig- und schwarzblauen Vivianits von der Form:  $\frac{Pr}{2} \cdot \frac{P}{2} \cdot \check{P}r + \infty \cdot \bar{P}r + \infty$ , sämmtlich in der Richtung der Fläche  $\bar{P}r + \infty$ , mit welcher sie aufgewachsen sind, vorwiegend entwickelt.

Gerieben verbreitet das Gestein einen unangenehmen Geruch und brennt, auf dem Platinblech erhitzt, eine Zeit lang mit heller,

russender Flamme und unter Entwicklung eines widerlichen thranigen Geruches. Wenn sein Gehalt an organischer Substanz auch nicht in allen Partien des Schiefers gleich ist, so ist er doch immer sehr bedeutend. In einem untersuchten Stücke betrug sie, durch Einäschern zerstört, 36·56 pCt., in einem andern 35·25 pCt. 1).

Der unorganische Theil des Gesteins gab nach Verbrennung des organischen:

Kieselsäure	18·25	}	50·11 in Salzsäure löslich.
Thonerde	10·75		
Eisenoxyd	8·41		
Kalkerde	2·68		
Kali	5·29		
Phosphorsäure	4·73	}	49·14 in Salzsäure unlöslich.
Kieselsäure	39·66		
Thonerde	9·48		
99·25.			

Die in dem Schiefer eingestreuten kleinen Quarzkörner, die sich aber nicht davon sondern liessen, und deren Menge daher auch nicht für sich bestimmt werden konnte, sind in den obigen 39·66 pCt. Kieselsäure mit inbegriffen.

Zur näheren Untersuchung der in dem Schiefer enthaltenen organischen Stoffe, welche von Herrn Staněk vorgenommen wurde, wurde eine Partie des Gesteins verwendet, die in 100 Theilen 69·25 unverbrennliche und 30·75 verbrennliche Substanzen enthielt. In letzteren wurde bei mehreren vorgenommenen Verbrennungen folgender Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden, nachdem durch Salzsäure alles in dieser Säure Lösliche entfernt worden war:

Erste Verbrennung.	Daher auf 100 berechnet:
Substanz = 0·4466	
Davon die Asche = 0·1378	
Kohlensäure = 0·3545	Kohlenstoff 73·22
Wasser = 0·1069	Wasserstoff 8·71
Zweite Verbrennung.	
Substanz = 0·4288	
Davon die Asche = 0·1318	
Kohlensäure = 0·3492	Kohlenstoff 72·26
Wasser = 0·1	Wasserstoff 8·42

1) Die chemische Analyse des Schiefers wurde von Herrn Lorenz Mayer ausgeführt.

Dritte Verbrennung.	Daher auf 100 berechnet:		
Substanz	=	0.2234	
Davon die Asche	=	0.06895	
Kohlensäure	=	0.1840	Kohlenstoff 72.78
Wasser	=	0.0535	Wasserstoff 8.61.

Bei der Stickstoffbestimmung stellte sich heraus, dass 0.1761 Substanz 0.0240 Platin gaben, daher betrug der Stickstoffgehalt in 100 Theilen 15.00.

In dem eben näher geschilderten Schiefer liegen nicht selten nuss- bis apfelgrosse, stets niedergedrückte, selbst linsenförmige Concretionen, zuweilen sehr regelmässig in ihren Umrissen, holzbraun oder schwarzbraun an der Oberfläche, nicht selten mit einem schwarzen, glänzenden, firnissähnlichen Überzuge versehen. Im Innern bieten sie eine sehr interessante Beschaffenheit dar. In der Mitte umschliesst jede, wie es so oft bei den in geschichteten Gebilden eingebetteten Concretionen der Fall ist, eine Versteinering und zwar einen Ichthyokoprolithen von der bekannten, zapfenartigen Gestalt,  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{5}{4}$  Zoll lang.

Wenn es gelingt, dieselben von der umgebenden Gesteinsmasse loszulösen, nimmt man sehr deutlich den Eindruck der spiralen Darmklappe, so wie auch die feinen ästigen Furchen wahr, welche durch die Gefässramificationen der Darmwände hervorgebracht werden. Ihre Substanz stimmt aber keineswegs mit jener überein, wie sie andere Koprolithen gewöhnlich zu zeigen pflegen. Sie bestehen nämlich durchgehends aus einer schwarzen, pechähnlich glänzenden undurchsichtigen Substanz, die einen gewissen Grad von Weichheit besitzt, indem sie sich wohl leicht in grössere Splitter zersprengen, aber bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer zu Pulver zerreiben lässt. Kleine Partikeln drücken sich bei dem Versuche dazu platt. In der Lichtflamme entzündet sie sich leicht, schmilzt, bläst sich auf und verbrennt mit lebhafter russender Flamme und unangenehmen brenzlichem Geruche zu einer bräunlichen schaumigen Masse.

Die Koprolithen zeigten sich nach den an einer Probe vorgenommenen Versuchen aus 74.03 organischen und 25.97 unorganischen Stoffen zusammengesetzt.

Die erstern lieferten nach den von Herrn Staněk angestellten Versuchen und zwar:

bei dem ersten Verbrennungsversuche von 0.1360 Substanz 0.12347 Asche

		Auf 100 Theile berechnet:
Kohlensäure	0·3718	Kohlenstoff.. 83·43
Wasser....	0·1060	Wasserstoff.. 9·54
		Sauerstoff... 7·01

bei der zweiten Verbrennung von 0·1560 Substanz  
0·14162 Asche

Kohlensäure	0·4332	Kohlenstoff.. 83·42
Wasser....	0·120	Wasserstoff.. 9·41

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0·2984 Substanz, bei einem Aschengehalt von 0·27094, Platin = 0·425, was auf 100 Theile berechnet zu einem Stickstoffgehalte von 2·21 führt.

Die unorganischen Substanzen des Kopolithen enthalten dagegen nach der Analyse des Herrn v. Payr in 100 Theilen:

24·43 Phosphorsäure,
13·29 Kohlensäure,
49·70 Kalkerde,
5·03 Bittererde,
7·35 Chlornatrium.
<hr/> 100·00

Denkt man sich darin 24·4 Phosphorsäure an 5·0 Bittererde und 22·5 Kalkerde gebunden ( $\frac{0}{3} : \frac{0}{3}$ ), ferner 13·3 Kohlensäure an 17·2 Kalkerde ( $\frac{0}{2} : \frac{0}{1}$ ), so müssen die übrigen 9·9 Kalkerde des Kopolithen mit organischer Materie verbunden gewesen sein. —

Geht man in der Untersuchung der in Rede stehenden Concretionen weiter nach aussen, so findet man den Körper des Kopolithen zunächst mit einer sehr dünnen Rinde halbdurchsichtiger, weisslicher, kleiner Kalkspathkrystalle (spitzer Rhomboeder, theils selbstständig, theils mit  $P + \infty$  combinirt) überkleidet. Die ganze übrige den Kopolithen umhüllende Masse der Concretionen besteht aus einer graubraunen oder gelblichbraunen compacten dichten Masse, deren Härte beiläufig 3·5 beträgt. Nur gegen die Peripherie hin wird sie weicher und geht mitunter in das Erdige über.

Auch sie enthält organische Stoffe beigemischt, wenn auch in weit geringerer Menge als die Kopolithen selbst. Dieselbe liess sich durch Verbrennung auf 3·87 pCt. bestimmen. Sie war demnach zu gering, um eine nähere Untersuchung derselben vorzunehmen.

Behandelte man die übrige Masse mit Salzsäure, so löste sich der grösste Theil unter Aufbrausen darin auf, nur 6·72 pCt. blieben ungelöst zurück. Beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelte sich, nachdem das Aufbrausen aufgehört hatte, etwas Chlor.

Der in Salzsäure lösliche Theil besteht nach Herrn v. Payr in 100 Theilen aus:

Kohlensäure . . .	42·27
Kalkerde . . . .	35·91
Bittererde . . . .	15·07
Eisenoxyd . . . .	3·56
Manganoxyduloxyd	0·90
Chlor . . . . .	0·17
Natrium . . . . .	0·12
	<hr/>
	100·00

Von diesen Substanzen liess sich das Chlornatrium mittelst Wassers aus dem feingepulverten Gestein ausziehen.

Da sich der Sauerstoff der Kohlensäure (= 30·82) zu dem Sauerstoffe des Kalkes (= 9·21) und der Magnesia (= 6·04) verhält, wie 30·82 : 15·25 oder wie 2 : 1, so ist der in Salzsäure lösliche Theil der Concretion ein Gemenge von Kalk- und Magnesia-carbonat, verunreinigt durch etwas Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd.

Der in Salzsäure unlösliche Theil wurde mit Flusssäure aufgeschlossen. In 100 Theilen derselben sind enthalten:

69·22 Kieselsäure,
4·96 Eisenoxyd,
25·80 Thonerde.
<hr/>
99·98

Der Sauerstoff der Kieselerde (= 36·7) verhielt sich zu dem des Eisenoxydes (= 1·5) und der Thonerde (= 12·0) wie 36·7 : 13·5 oder nahezu wie 8 : 3. Ein Theil der Kieselsäure ist übrigens auch hier auf Rechnung sehr feiner dem Gesteine beigemengter Quarzkörnchen zu bringen. —

Wenn wir bei der näheren Betrachtung der oben angeführten Zusammensetzung des bituminösen Schiefers von den beigemengten organischen Substanzen abstrahiren und wenn wir zugleich berücksichtigen, dass die Gegenwart der wahrscheinlich grösstentheils mit der Kalkerde verbundenen Phosphorsäure ebenfalls den beigemischten

und zerstörten organischen Resten zuzuschreiben, ein Theil der Kieselsäure aber auf Rechnung der eingestreuten feinen Quarzkörner zu setzen sei, so drängt sich uns sogleich die grosse Analogie in der Zusammensetzung unsers Schiefers mit vielen Glimmerschiefen, Thonschiefen, Schieferthonen und selbst manchen sogenannten quarzarmen feinkörnigen Grauwaacken auf. Der Schiefer hat sich wohl, wie diese, aus einem aus dem Gewässer schichtenweise ruhig abgesetzten thonig-kieseligen Schlamm, zu dem ohne Zweifel ebenfalls die Zerstörung älterer feldspathreicher Gesteine den grössten Theil des Materials geliefert hat, hervorgebildet. Mit dem Schlamm haben sich zugleich die Reste und Educte abgestorbener Fische, die in dem damaligen Meere in reicher Fülle gelebt haben mögen, so wie die zufällig in das Wasser geführten Trümmer von Pflanzen benachbarter Küsten niedergeschlagen. Unter ersteren befinden sich auch zahlreiche Kopolithen von grossen Ganoiden abstammend, welche theils zerstört, zerrieben, theils unversehrt in dem Schlamm eingehüllt wurden. Während des Austrocknens und Erhärtens des letzteren zu festem Gesteine bildeten sie die Mittelpunkte, um welche sich sein Gehalt an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia concentrirte, — ein Vorgang, ganz ähnlich jenem, welchem die petrefactenreichen Kalkeconcretionen der silurischen Graptolithenschiefer, die Hornsteinknollen der Jurakalke, die Feuersteinknollen der Schreibkreide ihre Entstehung verdanken. Durch die mit der Austrocknung verbundene Zusammenziehung entstand allmählich zwischen den Kopolithen und der inneren Fläche der umhüllenden Masse ein schmaler Hohlraum, in den sich eine Lösung von Kalkecarbonat infiltrirte, um dort zu krystallisiren und ihn auszufüllen. Daher die Krystallrinde, welche wir jetzt jeden Kopolithen überkleiden sehen.

Fassen wir die Beschaffenheit der Kopolithen selbst in das Auge, so fällt ihre von andern bekannten fossilen Fisch-Excrementen sehr abweichende chemische Zusammensetzung auf. Zur leichteren Übersicht stelle ich die Resultate der von Herrn v. Payr vorgenommenen Analyse (*f*) mit einigen andern zusammen und zwar: *a*) eines Kopolithen von Burdiehouse nach Gregory und Walker, *b*) eines andern aus Fifeshire, *c*) und *d*) zweier von Burdiehouse nach Connel und *e*) eines Kopolithen von Koschitz nach Quadrat.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	9·576	63·596	85·08	83·31	50·892	15·25
Kohlensaurer Kalk . . . . .	61·000	24·255	10·78	15·11	32·216	4·57
Kohlensaure Magnesia . . . . .	13·568	2·888	—	—	—	2·75
Eisenoxyd . . . . .	6·400	Spuren	—	—	2·078	—
Thonerde . . . . .	—	—	—	—	6·424	—
Kieselerde . . . . .	} 4·134	Spuren	0·34	0·29	0·142	—
Organische Materie . . . . .		3·380	3·95	1·47	7·377	74·03
Wasser . . . . .	5·332	3·328	—	—	—	—
Kalk <sup>1)</sup> an organische Substanz gebunden . . . . .	—	—	—	—	—	1·44
Chlornatrium . . . . .	—	—	—	—	—	1·96
	100·010	97·447	100·15	100·18	99·029	100·00

Ein Blick auf vorstehende Liste zeigt, dass in der Zusammensetzung der Koprolithen überhaupt eine sehr grosse Verschiedenheit obwalte, was auch nicht leicht befremden kann, wenn man erwägt, wie verschieden die organischen Substanzen sind, die das Material zu den Excrementen geliefert haben; wie verschieden die Intensität des Verdauungsprocesses gewesen sein könne, und welche Abweichungen endlich in dem später eingetretenen Versteinerungsvorgange obgewaltet haben mögen. Immer aber wird der ungemein grosse Gehalt an organischen Stoffen, die drei Vierteltheile der ganzen Masse unserer Koprolithen bilden, auffallend bleiben. Man kann den Umstand, dass die Erzeuger derselben sich meistens von mit einem unvollkommen verknöcherten Skelete versehenen Thieren genährt haben dürften, nicht als Erklärungsmoment gelten lassen, da er auch bei den aus einer noch älteren Formation — der Steinkohlenformation — stammenden Koprolithen von Burdiehouse in Betracht kommen würde. Viel wahrscheinlicher dürfte es sein, dass, während

1) Die Kohlensäure wurde nach der Methode von Will und Fresenius in dem nicht geglähten Material bestimmt. Es ergibt sich, dass ihre Menge nicht hinreicht, allen Kalk in kohlensauren Kalk überzuführen. Die Berechnung wurde hier, um einen Vergleich möglich zu machen, analog den übrigen Analysen durchgeführt, obwohl gewiss die Phosphorsäure nicht der ganzen Menge nach an Kalkerde gebunden ist, sondern auch phosphorsaure Magnesia neben dem Kalkphosphat vorhanden sein wird. Nach Abzug der 74·03 pCt. organischer Substanz stellt sich die Zusammensetzung folgendermassen heraus:

24·43 Phosphorsäure,
13·29 Kohlensäure,
49·70 Kalkerde,
5·03 Bittererde,
7·55 Chlornatrium.
<hr/> 100·00

bei den übrigen bis jetzt untersuchten Koprolithen ein nicht unbedeutender Theil der organischen Materie im Verlaufe des Versteinerungsprocesses zerstört oder hinweggeführt wurde, worauf z. B. das erdige poröse Ansehen der Koprolithen aus dem Pläner von Kosechtitz hindeutet, bei den in Rede stehenden Koprolithen die Masse der organischen Substanz sowohl der Menge, als den Eigenschaften nach verhältnissmässig nur wenig verändert worden sei. Es spricht dafür vor Allem, dass durch Äther aus den gepulverten Koprolithen eine Menge eines flüssigen, übelriechenden Fettes ausgezogen werden kann, die zwar zu gering war, um eine nähere Untersuchung zu gestatten, aber dennoch verhältnissmässig nicht unbedeutend genannt werden kann. Eine rasch erfolgte Umhüllung, welche der Luft und dem Wasser den Zutritt fernerhin nicht mehr gestattete, kann allein die Ursache sein, dass diese Substanzen sich so wenig veränderten.

Dass die Menge der der Zersetzung anheimfallenden thierischen Weichtheile in unserem Schiefer eine bedeutende gewesen sein müsse, geht aus dem reichen Gehalte desselben an organischen Substanzen, der sich bis auf 36·56 erhebt, unzweifelhaft hervor. Sie durchdrangen nach ihrer Zersetzung die ganze Schiefermasse und tränkten dieselbe mit fettigen Substanzen mehr weniger gleichmässig. Ihr Reichthum ist ein so grosser, dass er für eine technische Anwendung der Schiefer, z. B. zur Darstellung von Leuchtgas, Paraffin u. s. w. nicht ohne Bedeutung sein würde. Der Rückstand würde wegen seines Gehaltes an Phosphorsäure (4·73 pCt.) und Kali (5·29 pCt.) eine sehr vortheilhafte Anwendung als Düngmittel finden. In anderen Ländern sind ähnliche Schiefer schon längst mit Vortheil zu den genannten Zwecken verwendet worden. Dass der Gehalt unseres Schiefers an Phosphorsäure und zum Theile wenigstens auch an Kali und Kalk auch aus zerstörten organischen Theilen abzuleiten sei, unterliegt keinem Zweifel. Ob dem beigemengten und durch Wasser aus der Masse der Concretion auslaugbaren Chlornatrium ein ähnlicher Ursprung zuzuschreiben sei, oder ob dasselbe als ein Residuum des Salzgehaltes des Wassers, in welchem die Fische lebten und das Gestein sich absetzte, anzusehen sei, will ich nicht entscheiden.